

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.08.03

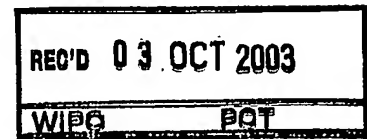
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-353759
[ST. 10/C]: [JP2002-353759]

出 願 人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

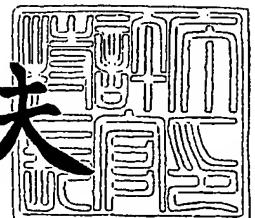


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P140546000

【提出日】 平成14年12月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 5/24

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイ
 ヨン株式会社商品開発研究所内

 【氏名】 後藤 和也

【特許出願人】

 【識別番号】 000006035

 【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

 【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010054

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリプレグ及びそれを用いた繊維強化複合材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 補強繊維からなるシート状補強基材の片面のみが一面に熱硬化性樹脂組成物で覆われており、その樹脂含浸率が 30～90%であるプリプレグであって、熱硬化性樹脂組成物中に熱可塑性樹脂からなる短繊維が含有されるプリプレグ。

【請求項 2】 補強繊維が炭素繊維である請求項 1 記載のプリプレグ。

【請求項 3】 シート状補強基材の形態が、補強繊維束を一方向に引きそろえた一方向材、織物、編物、組物、マット材、不織布、又は、ステッチングシートのいずれかである請求項 1 又は 2 記載のプリプレグ。

【請求項 4】 シート状補強基材の繊維目付けが 400 g/m^2 以上である請求項 1～3 いずれか一項記載のプリプレグ。

【請求項 5】 熱硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂である請求項 1～4 いずれか一項記載のプリプレグ。

【請求項 6】 熱可塑性樹脂からなる短繊維が 1～50 mm 長である請求項 1～5 いずれか一項記載のプリプレグ。

【請求項 7】 熱可塑性樹脂からなる短繊維の短繊維繊維度が 300 テックス以下である、請求項 1～6 いずれか一項記載のプリプレグ。

【請求項 8】 熱可塑性樹脂からなる短繊維を含有する熱硬化性樹脂組成物で樹脂フィルムを形成し、その樹脂フィルムをシート状補強基材の片面に貼り付け含浸する、請求項 1～7 いずれか一項記載のプリプレグの製造方法。

【請求項 9】 樹脂フィルムの形成を、離型紙表面に熱可塑性樹脂からなる短繊維を含有する熱硬化性樹脂組成物を均一に塗布して行なう、請求項 8 記載の FRP 成形用中間材料の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1～7 いずれか一項記載のプリプレグを、まず室温以上 50℃以下、圧力が 50 Torr 以下の条件で脱気し、次に圧力を 50 Torr 以下に保ったまま成形温度まで昇温する繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 11】 成形温度まで昇温する際の昇温速度が、成形温度より少な

くとも 20℃以上低い温度から成形温度までの昇温速度が 1℃/分以下である請求項 11 記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 12】 プリプレグを同じ表面を同じ向きに積層する、請求項 10 又は 11 記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維強化複合材料（以下、FRP と略記する。）を成形するための中間材料であるプリプレグ及びそのプリプレグを用いた FRP に関する。

【0002】

【従来の技術】

FRP は、軽量かつ高強度、高剛性の特徴を生かし、スポーツ・レジャー用途から自動車や航空機等の産業用途まで、幅広く用いられている。特に近年では、より軽量でかつより高強度・高剛性の炭素繊維強化複合材料（以下、CFRP と略記する）が産業用途に用いられることが多くなってきた。

【0003】

産業用途の中でも列車車両や航空機の機体などの構造部材に用いられる CFRP は、プリプレグを中間材料として用い、オートクレーブ成形で製造されることが一般的である。これはオートクレーブを用いて高圧下で成形することにより、成形品中のボイドを低減し、成形品の強度を期待された通りに発現させ、又、のピンホールの発生を抑え、外観のきれいな成形品を得ることを目的としている。

【0004】

しかしながら、オートクレーブの設備は非常に高価なため、新規に導入することは困難であるばかりでなく、一旦導入するとそのオートクレーブの大きさにより成形品の大きさが制限され、それより大きな成形品の製造が事実上不可能となる。

【0005】

そこで、脱オートクレーブ成形、低コスト成形の開発が盛んに行われており、その代表的なものとしては、真空、大気圧のみの低圧下で成形する、オープン成

形（真空バグ成形などとも呼ばれる。）がある。オープン成形では、大気圧以外に圧力を加えないので、オートクレーブのようなしっかりした耐圧力容器でなくとも良く、温度さえ上げることができる炉（オープン）があれば成形が可能である。断熱ボードと熱風ヒーターといった簡便な設備でも成形可能である。しかし、圧力を加えないので、成形品中にボイドが残りやすく、成形品はオートクレーブでの成形品に比べて強度が低い、表面にピンホールが発生するという問題があった。

【0006】

このような問題に対しても近年解決策が講じられつつある。例えば、特許文献1には、樹脂層と補強繊維層からなる材料に関する技術について開示されており、オープン成形でもボイドの生成が少なく、表面もピンホールが無い非常にきれいな成形品が得られることが記載されている。しかしながら、この技術では、ほとんどの樹脂を成形中に含浸させるため、成形条件によっては樹脂が含浸し切れない部分が発生し、内部のボイドや表面のピンホールが発生することが判明した。又、表面に樹脂がなく非常にドライなため、成形型への貼り付けが困難であり、作業性にも問題があった。

【0007】

【特許文献1】

WO 00/27632

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来のプリプレグ並みの作業性を維持しながら、オートクレーブを用いず、真空圧のみの低圧下での成形においても内部のボイドや表面のピンホールがなく、強度と外観に優れ、更に層間の耐剥離性に優れたFRPを得ることができるプリプレグ及びそのプリプレグを用いたFRPを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の第一の要旨は、補強繊維からなるシート状補強基材の片面のみが一面

に熱硬化性樹脂組成物で覆われており、その樹脂含浸率が30～90%であるプリプレグであって、熱硬化性樹脂組成物中に熱可塑性樹脂からなる短繊維が含有されてなるプリプレグにある。

【0010】

又、本発明の第二の要旨は、熱可塑性樹脂からなる短繊維を含有する熱硬化性樹脂組成物で樹脂フィルムを形成し、その樹脂フィルムをシート状補強基材の片面に貼り付け含浸する、請求項1～7いずれか一項記載のプリプレグの製造方法である。

【0011】

そして、本発明の第三の要旨は、前記プリプレグを、まず室温以上50℃以下、圧力が50 Torr以下の条件で脱気し、次に圧力を50 Torr以下に保ったまま成形温度まで昇温する繊維強化複合材料の製造方法にある。

【0012】

【発明の実施の形態】

<シート状補強基材>

本発明のプリプレグのシート状補強基材に用いられる補強繊維としては特に制限はなく、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、高強度ポリエチレン繊維、ボロン繊維、スチール繊維、等が例示できるが、得られるFRPの性能、特に軽量で高強度、高剛性の機械物性の得られる炭素繊維が好ましく用いられる。

【0013】

本発明のプリプレグに用いられるシート状補強基材の形態としても特に制限はなく、補強繊維束を一方向に引きそろえた一方向材、織物、編物、組物、マット材、不織布、又は、ステッチングシートのいずれかであることが好ましい。平織、綾織若しくは朱子織といった織物、繊維束を一方向若しくは角度を変えて積層したような状態のものをほぐれないようにステッチしたNCF（ノンクリンプファブリック）に代表されるステッチングシート、マット状物、又は、補強繊維束を一方向に引きそろえた一方向材、等も例示できるが、取り扱い性に優れた織物、又は、ステッチングシートが好適に用いられる。

【0014】

又、本発明のプリプレグにおけるシート状補強基材の繊維目付けは、 400 g/m^2 以上であることが好ましい。本発明のプリプレグは脱気回路を有しながら、成形中に補強基材の隅々にまで樹脂が移動し、完全に含浸して成形品内部のボイドや表面のピンホールを発生しないものなので、シート状補強基材がある程度厚いものに適している。繊維目付けが 600 g/m^2 以上であれば更に好ましく、 700 g/m^2 以上は特に好ましい。

【0015】

<熱硬化性樹脂組成物>

本発明で用いる熱硬化性樹脂組成物には、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂からなる短繊維とが含有されている。熱硬化性樹脂は、プリプレグとしてのタックやドレープなどの取り扱い性、成形性からその組成を選択すればよいが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、BT樹脂、ベンゾキサジン樹脂、ポリイミド樹脂など等が例示できる。作業性、硬化物の物性からエポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、BT樹脂、シアネートエステル樹脂が好ましく用いられ、中でもエポキシ樹脂は特に好適に用いられる。

【0016】

<熱可塑性樹脂からなる短繊維>

熱硬化性樹脂組成物中には、FRPの層間の耐剥離性の向上を目的として、熱可塑性樹脂からなる短繊維を含有する。熱可塑性樹脂からなる短繊維の好ましい形態は、繊維長が $1\sim 50\text{ mm}$ であり、単繊維繊度が 300 テックス以下である。

【0017】

本発明のプリプレグを積層して成形する時に、成形中に熱硬化性樹脂組成物のうち、熱可塑性樹脂からなる短繊維は、シート状補強基材を構成する補強繊維により濾過され、積層された各シート状補強基材の表面、すなわち積層体の層間に配置される。そして成型時に加えられる熱により、熱可塑性樹脂からなる短繊維が層間バインダーとしてはたらき層間の接着性を強化する。

【0018】

本発明では、このメカニズムにより優れた層間補強効果を発現するものであるが、この層間補強効果を効率よく発現するためには、微粒子状ではなく、本発明のごとき特定の形態すなわち繊維状であることが最も好ましい。熱可塑性樹脂からなる短繊維に替えて微粒子状の場合には熱硬化性樹脂が成形中に効率よくシート状補強基材によって濾過されず、シート状補強基材に含浸する際に熱硬化性樹脂と共に内部に移動してしまうため、効率よく層間を補強することができない。

【0019】

したがって、熱可塑性樹脂からなる短繊維であることが必要であり、更には長さが1～50mmであることが好ましい。これは短繊維の長さが1mm未満の場合には微粒子の場合と同様にシート状補強基材の内部に入り込んでしまうことがあり、有効に層間の耐剥離性を向上させ得なくなるので好ましくない。よって、ある程度の大きさが必要であることから長さが3mm以上の場合には更に好ましい。逆に長さが50mmを超える場合には、大きすぎるため熱硬化性樹脂組成物の調製が著しく困難となり、又、熱硬化性樹脂中に均一に分散させることも困難となることから、結果的として層間補強が不均一となってしまうので好ましくない。長さが30mm以下の場合には更に好ましい。

【0020】

本発明における、熱可塑性樹脂からなる短繊維は、単繊維繊度が300テックス以下であることが好ましい。熱可塑性樹脂からなる短繊維の形態としては単繊維一本からなるフィラメント状でも良いし、単繊維が複数本からなるマルチフィラメント状でも良い。300テックスを超えると層間に集まった短繊維が形成する層が厚くなるため、短繊維がシート状補強基材の補強繊維に干渉して補強繊維が目曲がりを起こす恐れがあるので、成形して得られる複合材料の機械強度の低下させたりするので好ましくない。単繊維繊度が100テックス以下は更に好ましく、50テックス以下は特に好ましい。単繊維繊度は、細い分には特に制限はないが、1テックス以上であれば十分効果が得られる。

【0021】

熱可塑性樹脂からなる短繊維を構成する熱可塑性樹脂としては、例えばポリアラミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンオ

キシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、等が例示できる。又、短繊維の素材として、エラストマーも好適に使用できる。エラストマーとしてはブチルゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴム、シリコンゴム、等の合成ゴムやラテックスなどの天然ゴム、等が例示できる。

【0022】

熱可塑性樹脂からなる短繊維の熱硬化性樹脂組成物中の含有量は、熱硬化性樹脂100質量部に対して1～100質量部が好ましい。熱可塑性樹脂からなる短繊維の含有量が1質量部未満の場合には、FRPの層間の耐剥離性の向上効果が乏しくなるので好ましくない。5質量部以上は更に好ましく、10質量部以上は特に好ましい。逆に100質量部を超える場合には、シート状補強基材に対して熱硬化性樹脂組成物の割合が多くなるので、FRPの機械強度が低下してしまう。

【0023】

一方、シート状補強基材に対して熱硬化性樹脂組成物が少ない場合には、熱硬化性樹脂の割合が少なくなつて、樹脂が十分にシート状補強基材に行き渡らないため、成形後のボイドの原因となるので好ましくない。

【0024】

<樹脂含浸率>

本発明のプリプレグは、一方の面のみが一面樹脂に覆われており、かつ、樹脂含浸率が30～90%である必要がある。

【0025】

ここで、樹脂含浸率の測定方法について、図1及び図2を用いて詳しく説明する。図1は一方向に補強繊維が配列したシート状補強基材の、補強繊維に対し垂直な方向にカットしたプリプレグの断面の模式図である。プリプレグの詳しい製造方法については後述するが、本発明に係るプリプレグの製造方法においては、樹脂は一方の面（図1では下方）より供給され、他方の面（図1では上方）に向かってシート状補強基材に含浸されていく。なお、図1では樹脂が含浸された部分を斜線で示した。シート状補強基材の幅方向に対してカットしてその断面をレ

ンズ等で拡大して観察する。ここで、カットは、かみそりのような鋭利な刃物を用い、何度もなぞらずに一度でカットする。観察する際の拡大倍率は、50～100倍程度が好適である。

【0026】

次に、断面を観察し、樹脂が樹脂供給側から最も遠くまで到達している点、図1においては最上点を決定する。図1ではA点が樹脂の最上点である。シート状補強基材の平均厚み t 、補強基材の最下端からA点までの距離 a を求めることで、樹脂含浸率は下記(1)式で決定される。

$$\text{樹脂含浸率} = a / t \times 100 (\%) \quad (1)$$

尚、シート状補強基材の平均厚み t は、次のようにして決定する。図1におけるプリプレグの断面の最下端及び最上端をそれぞれなだらかに結び、実質的に補強繊維が存在する箇所最上端及び最下端をそれぞれ結んだ線（これをそれぞれの厚み線とする。）の間をそのシート状補強基材の厚みとする。但し、最上端の厚み線は、表面付近の繊維の一部が毛羽立つなど、カットによって生じた部分は無視して形成する。10点の厚みを測定し、誤差がわずかであることを確認したのち、各データを平均したものをそのシート状補強基材の平均厚み t とする。尚、一方向に繊維を引き揃えたシート状補強基材の場合は、樹脂を除いた基材そのものの外郭と厚み線とはほぼ一致する。

【0027】

又、樹脂の最上点を求めるには、補強繊維に対して垂直な断面から観察するのが見やすいため、いろいろな方向に積層されたマルチアキシャルのステッチングシートなどの場合は、適宜見やすい角度からの断面写真を撮って観察する。

【0028】

一方、図2は、シート状補強基材が平織である場合の、経糸、又は、緯糸を構成する補強繊維に対し垂直な方向にカットしたプリプレグの断面の模式図である。織物の場合は、目開き部に沿って樹脂が移動するケースが多いので、樹脂が目開き部を通る断面で観察する。この条件を満たすように、一方向に繊維が配列した補強基材に対して説明したのと同様にカットし、切断面を観察して、樹脂が樹脂供給側から最も遠くまで到達している点、図2においては最上点を決定する。

図2の場合はB点が樹脂の最上点である。断面を拡大して観察した写真より、補強基材の下端からB点までの距離をb、このシート状補強基材の平均厚みをtとして、樹脂含浸率は式(2)により表される。尚、織物の場合は前述の一方方向に繊維を引き揃えた補強基材の場合と異なり、シート状補強基材の外郭と厚み線とは一致しない(図2参照)。

$$\text{樹脂含浸率} = b / t \times 100 (\%) \quad (2)$$

【0029】

オートクレーブを使用せず、すなわち、成形中に加圧をせずに真空圧のみでプリプレグを成形する場合、材料としてシート状補強基材内部を脱気するための脱気回路の確保が重要であり、この点はこれまでの先行技術でも指摘されてきた。しかしながら脱気回路が大きすぎても、逆に成形後に脱気回路が残ってしまい、内部ボイドや表面ピンホールの原因となってしまう。そこで、本発明者等はプリプレグにおける脱気回路の適切な大きさについて検討した結果、樹脂含浸率がある適切な範囲において、十分な脱気回路を確保しながら、成形時の樹脂の含浸が十分になることを見出した。

【0030】

本発明のプリプレグにおける樹脂含浸率は、30～90%以下でなければならない。樹脂含浸率が30%未満の場合には成形時に樹脂が未含浸部を埋め尽くすことができず、成形後に内部ボイドや表面のピンホールとして残ってしまう。樹脂含浸率が50%以上の場合には成形後に内部ボイドや表面のピンホールが更に残りにくくなるので好ましい。

逆に、樹脂含浸率が90%を越える場合には、脱気回路が確保されず、これも内部ボイドや表面のピンホールが残ってしまう恐れがある。樹脂含浸率が80%以下の場合には更に好ましい。

【0031】

本発明のプリプレグは、その片面のすべてを一面に樹脂で覆っていないとまらない。プリプレグを成型してFRPを得る際には、プリプレグを成型型に貼り付ける必要があり、プリプレグを数プライ積層して使用するため、適度なタックがなければならない。本発明のプリプレグは片面一面を樹脂が覆っているので適

度なタックを有し、取り扱い性にも優れる。

【0032】

以上のことから、シート状補強基材の体積 V_1 と熱硬化樹脂組成物の体積 V_2 について、 $V_2 / (V_1 + V_2)$ が 0.2～0.8 であることが好ましい。

($V_2 / (V_1 + V_2)$ が 0.2 未満の場合には、熱硬化樹脂組成物が少なすぎて、成形後の FRP にボイドが発生し強度の低下をもたらすおそれがある。0.3 以上の場合は更に好ましい。

逆に $V_2 / (V_1 + V_2)$ が 0.8 を超える場合には補強繊維の含有率が小さすぎて望ましい補強効果が得られないことがある。0.7 以下である場合には更に好ましい。

【0033】

<プリプレグの製造方法>

本発明のプリプレグを製造する方法としては、特に制限はないが、補強繊維からなるシート状補強基材の片側面からホットメルト法により樹脂を供給し、加熱及び加圧して樹脂を反対面付近まで移動させてプリプレグを製造する方法が好ましい。その際に、加熱する温度、加圧する圧力を調節して樹脂の移動量、移動具合を調整し、樹脂含浸率を 30～90% 以下に調節する。

【0034】

ホットメルト法とは、溶剤を含まず、樹脂の温度を上げることにより樹脂の粘度を下げて基材に樹脂を含浸させるプリプレグの製造方法であるが、ホットメルト法でプリプレグを製造する方法としては、通常はシート状補強基材の表裏面から樹脂を供給するダブルフィルム法が、含浸の面などから好ましく用いられている。しかしながら、本発明のプリプレグを製造する方法としては好ましくない。前述の通り、シート状補強基材の片面から樹脂を供給するシングルフィルム法が好ましい。

【0035】

本発明のプリプレグを用いて FRP を成形する方法としては、特に制限はないが、FRP を成形する際に、50℃以下の温度で 30 分以上真空引きして脱気することが好ましい。

【0036】

これは、形成されている脱気回路を通して内部の空気を成形品外へ導き出すためである。この温度が50℃を上回った場合には樹脂の粘度が下がり、完全に脱気する前に樹脂が移動し、脱気回路を閉鎖してしまうことがあるので好ましくない。45℃以下の温度で真空引きするのは更に好ましく、40℃以下の場合には特に好ましい。室温未満の温度で真空引きするためには冷却装置が必要であるため、真空引きする時の下限の温度としては室温で十分である。又、時間が30分未満の場合には完全にエアが抜けきっていない場合があるので好ましくない。60分以上真空引きするのは更に好ましく、90分以上は特に好ましい。但し、あまりに長時間真空引きをすると生産性も低下してしまう。真空引きする時間として十分な時間は成形品の大きさや形状にも依存するが、通常は6時間以下で十分である。

【0037】

本発明でいう真空とは完全な真空状態ではなく、50 Torr以下の減圧状態をいう。脱気するという目的を考慮すると、減圧状態が10 Torr以下であれば更に好ましく、5 Torr以下は特に好ましい。

【0038】

本発明のプリプレグを用いてFRPを成形する方法の特徴は、上記の時間を真空引きして脱気した後、真空状態を保持したまま昇温して成形することにある。真空引きにより空気を系外に導き出した後、真空状態を保持していないと再び空気を引き込んでしまい、層間ボイド、表面ピンホールの原因となってしまう。

【0039】

<FRPの成形方法>

本発明のプリプレグを用いてFRPを成形する方法としては、成形温度より20℃以上低い温度から成形温度までの昇温速度が1℃以下/分であることが好ましい。上記のように真空引きした後、真空状態を保持したまま昇温していくが、昇温途中で樹脂が一気に移動し始めると、真空状態、すなわち50 Torr以下の減圧状態で、わずかに残るエアを閉じ込めたまま硬化してしまい、層間ボイドや表面ピンホールが残ってしまう。

【0040】

したがって、昇温過程での樹脂の移動速度を制限し、最後に残る僅かなエアも成形品から追い出すことが必要である。そのためには昇温速度を遅くすれば良いが、あまり低い温度では樹脂の粘度が高く、エアの移動が遅すぎて、樹脂が補強基材の隅々にまで含浸するのに多大な時間を要し、生産性の低下が問題となるおそれがある。

【0041】

通常成形する温度付近で樹脂の粘度は最低となることから、成形温度より20℃以上低い温度から昇温速度を1℃以下にすると効果が高く好ましい。成形温度より30℃以上低い温度から昇温速度を1℃以下にすると更に好ましく、40℃以上低い温度からの場合は特に好ましい。又、昇温速度は0.7℃以下/分は更に好ましく、0.5℃以下/分は特に好ましい。

【0042】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に示す。なお、本実施例及び比較例においては、以下の熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂からなる短繊維を用いた。

<熱硬化性樹脂>

下記成分を均一に混合したもの。

エピコート 828 (ジャパンエポキシレジン社製)	40 質量部
エピコート 1001 (ジャパンエポキシレジン社製)	40 質量部
エピクロン N740 (大日本インキ化学工業社製)	20 質量部
DICY7 (ジャパンエポキシレジン社製)	5 質量部
DCMU99 (保土ヶ谷化学社製)	5 質量部

【0043】

<熱可塑性樹脂からなる短繊維>

ナイロン12を熔融紡糸により短繊維繊維度が200テックスとなるよう紡糸し、長さ5mmにカットした短繊維を用意した。以下、単に短繊維という。

【0044】

<衝撃後の圧縮強度>

衝撃後の圧縮強度の測定は、SACMA Recommended Method SRM2-88に準拠して2701b-in衝撃後の圧縮強度を測定した。

【0045】

(実施例1)

熱硬化性樹脂100質量部に短繊維8.1質量部を加え、50℃においてニーダーで均一に混合し、熱硬化性樹脂組成物を得た。

次にこれを、ロールコーターを用いて、樹脂目付133g/m²として離型紙に塗工した。得られた樹脂フィルムをシート状補強基材である三菱レイヨン社製炭素繊維クロスTR3110（繊維目付け200g/m²、平織）の片側より室温で供給し、40℃に加熱して、ロール加圧し、樹脂を供給した側から反対側まで樹脂が移動しないようにして本発明のプリプレグを調製した。樹脂含浸率を測定したところ、60%であった。

【0046】

得られたプリプレグを繊維の配向方向（経糸）が[45°/0°/-45°/90°/45°/0°/-45°/90°/45°/0°/-45°/90°/90°/-45°/0°/45°/90°/-45°/0°/45°/90°/-45°/0°/45°]、計24プライ積層し、オープン成形して500mm×500mmのパネルを成形した。成形条件は、積層後まず真空に引き、その後50℃×2時間+80℃×2時間で成形した後、圧を常圧に戻しさらに、130℃×1時間で成形した。昇温速度は0.5℃/分、130℃×1時間硬化終了後の降温速度は2℃/分とした。

【0047】

得られたCFRPパネルは、ピンホールもなく外観は非常に良好であり、又、パネル中央部をカットしたが内部にボイドは見られなかった。得られたパネルから試験片を切り出し、衝撃後の圧縮強度を測定した結果、262MPaと非常に高い値であった。

【0048】

(比較例1)

熱硬化性樹脂組成物として、短繊維を加えない以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグを得た。樹脂含浸率を測定すると 70%であった。

得られたプリプレグを、実施例 1 と同様にして積層して成形し、CFRP パネルを得た。この CFRP パネルはピンホールもなく外観は非常に良好であり、又、パネル中央部をカットしたが内部にボイドは見られなかった。しかし、このパネルを用い、衝撃後の圧縮強度を測定した結果、188MPa と低かった。

【0049】

(比較例 2)

実施例 1 と同様にしてプリプレグを調製した。ただし、シート状補強基材と一体化する際に含浸を強化し、樹脂を供給した側と反対面に樹脂が存在しない部分がないくらいに含浸させた。樹脂含浸率は 100%であった。

得られたプリプレグを、実施例 1 と同様にして積層して成形し、CFRP パネルを得た。この CFRP パネルはピンホールが見られ、外観は良好ではなかった。又、パネル中央部をカットしたところ、内部にボイドが多数見られた。このパネルを用い、衝撃後の圧縮強度を測定した結果、222MPa と低かった。

【0050】

(実施例 2)

シート状補強基材として TR50S-12L を一方向に引き揃えてポリエステル糸でステッチングした、一方向ステッチング強化用シート状補強基材（繊維目付 200g/m²）を用いた以外は実施例 1 とまったく同様にして本発明のプリプレグを得た。得られたプリプレグの樹脂含浸率は 45%であった。

得られたプリプレグを、実施例 1 と同様にして積層し、成形して CFRP パネルを得た。パネルの中央部をカットしたところ、内部にボイドは見られなかった。得られたパネルから実施例 1 と同様にして衝撃後の圧縮強度を測定した結果、325MPa と高い値を示した。

【0051】

(比較例 3)

実施例 2 と同様にして、プリプレグを調製した。ただし、シート状補強基材と一体化する際に含浸を進め、樹脂を供給した側と反対側からも樹脂が出てくるく

らいに含浸させた。樹脂含浸率は100%であった。

得られたプリプレグを、実施例2と同様にして積層して成形し、CFRPパネルを得た。パネル中央部をカットしたところ、内部にボイドが見られた。このパネルを用い、実施例1と同様にして衝撃後の圧縮強度を測定した結果、283MPaと実施例3と比較して低かった。

【0052】

【発明の効果】

本発明は、従来のプリプレグ並みの作業性を維持しながら、オートクレーブを用いず、真空圧のみの低圧下での成形においても内部のボイドや表面のピンホールがなく、強度と外観に優れ、更に層間の耐剥離性に優れたFRPを得ることができるプリプレグである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 シート状補強基材として、一方向に繊維が配列したシートを用いたプリプレグを繊維に対し垂直な方向にカットした断面の模式図である。

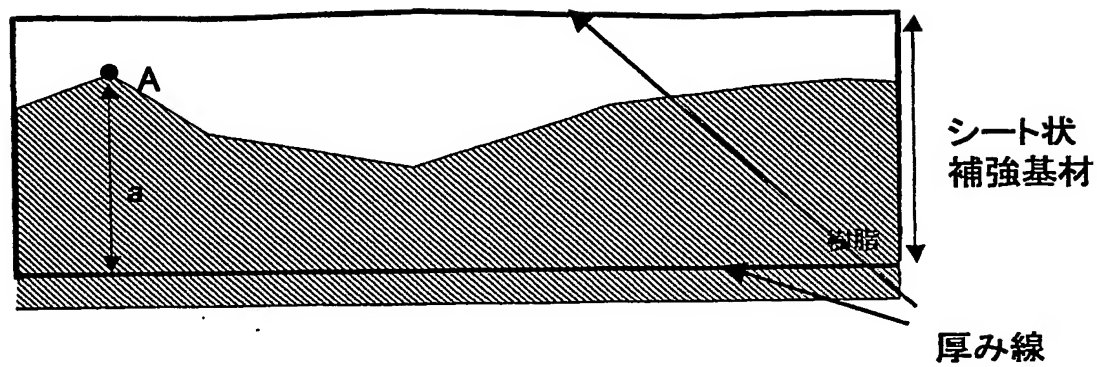
【図2】 シート状補強基材として、平織を用いたプリプレグを経糸に対して垂直な方向にカットした断面の模式図である。

【符号の説明】

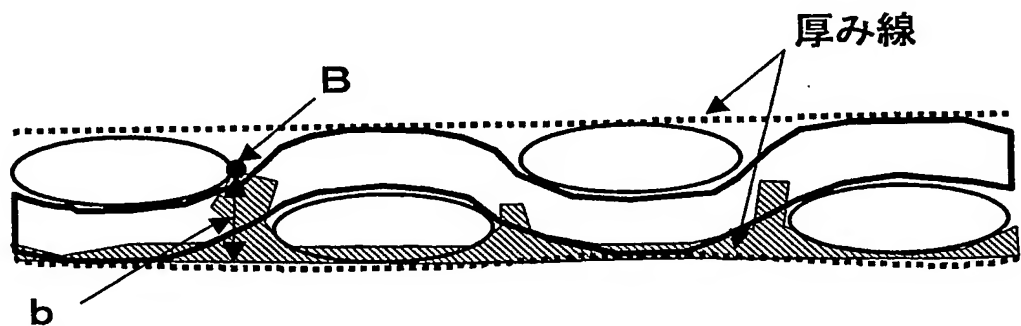
- A：シート状補強基材に含浸した熱硬化性樹脂組成物の最高含浸地点
- a：シート状補強基材の下端からA点までの距離
- B：シート状補強基材に含浸した熱硬化性樹脂組成物の最高含浸地点
- b：シート状補強基材の下端からB点までの距離

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、従来のプリプレグ並みの作業性を維持しながら、オートクレープを用いず、真空圧のみの低圧下での成形においても内部のボイドや表面のピンホールがなく、強度と外観に優れ、更に層間の耐剥離性に優れたFRPを得ることができるプリプレグを提供することを課題とする。

【解決手段】 補強繊維からなるシート状補強基材の片面のみが一面に熱硬化性樹脂組成物で覆われており、その樹脂含浸率が30～90%であるプリプレグであって、熱硬化性樹脂組成物中に熱可塑性樹脂からなる短繊維が含有されてなるプリプレグである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 5 3 7 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社